

29.10.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/52674

07 MAR 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年10月31日

出願番号  
Application Number: 特願2002-318477

[ST. 10/C]: [JP2002-318477]

出願人  
Applicant(s):

住友電気工業株式会社  
財団法人国際超電導産業技術研究センター  
財団法人ファインセラミックスセンター

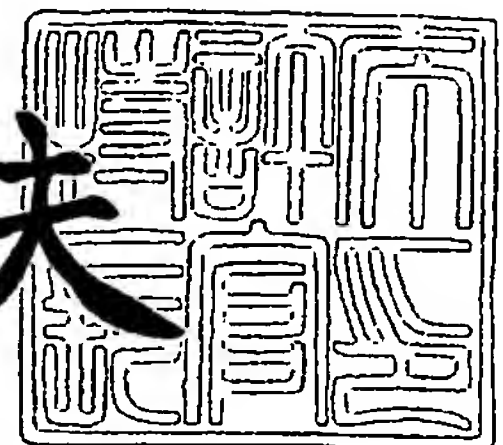
RECEIVED	
19 DEC 2003	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 1021778

【提出日】 平成14年10月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 12/06

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人国際超電  
                                導産業技術研究センター 超電導工学研究所内

    【氏名】 長谷川 勝哉

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人国際超電  
                                導産業技術研究センター 超電導工学研究所内

    【氏名】 和泉 輝郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人国際超電  
                                導産業技術研究センター 超電導工学研究所内

    【氏名】 塩原 融

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 財団法人フ  
                                ァインセラミックスセンター内

    【氏名】 菅原 義弘

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 財団法人フ  
                                ァインセラミックスセンター内

    【氏名】 平山 司

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都文京区弥生2-11-16 東京大学工学部附属  
                                総合試験所内

    【氏名】 大場 史康

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区弥生 2 - 1 1 - 1 6 東京大学工学部附属  
総合試験所内

【氏名】 幾原 雄一

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代表者】 岡山 紀男

## 【特許出願人】

【識別番号】 391004481

【住所又は居所】 東京都港区新橋 5 丁目 3 4 番 3 号 栄進開発ビル 6 階

【氏名又は名称】 財団法人国際超電導産業技術研究センター

【代表者】 荒木 浩

## 【特許出願人】

【識別番号】 000173522

【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号

【氏名又は名称】 財団法人ファインセラミックスセンター

【代表者】 瀬谷 博道

## 【代理人】

【識別番号】 100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100083703

【弁理士】

【氏名又は名称】 仲村 義平

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100096781

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀井 豊

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098316

【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 久登

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100109162

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 將行

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

## 【その他】

国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「超電導応用基盤技術研究開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 基材上に中間層を介して薄膜を形成する方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に中間層を介して薄膜を形成する方法において、  
前記基材と前記中間層との界面 A の界面エネルギー  $E_a$  および前記中間層と前記薄膜との界面 B の界面エネルギー  $E_b$  を算出し、

前記中間層が存在しない状態における前記基材と前記薄膜との界面 C の界面エネルギー  $E_c$  を算出し、そして

$E_a < E_c$  かつ  $E_b < E_c$  の条件を満たす中間層材料を選択することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 2】 前記界面エネルギー  $E_a$  と  $E_b$  のいずれもが  $2 \text{ J/m}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 3】 前記界面エネルギー  $E_a$ 、 $E_b$ 、および  $E_c$  の各々は、第一原理計算バンド法によって界面を含む結晶のエネルギー  $E_d$  と構成元素の化学ポテンシャルを考慮した完全結晶のエネルギー  $E_p$  を算出した後に、 $E_d - E_p$  として算出されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 4】 前記界面 A と B の少なくとも一方において、その界面の両側の物質は共通して含む特定の原子層をその界面において共有し、これによってその界面エネルギーが低減されることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 5】 前記界面 A と B の少なくとも一方において、前記界面 C に比べて小さい結晶格子定数差を有することによって、その界面エネルギーが低下せられることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 6】 前記中間層材料は 2 種以上の原子層を含む積層結晶構造を有する酸化物であって、前記原子層の一種は前記界面エネルギー  $E_c$  に比べて前記界面エネルギー  $E_a$  を低下させる原子層であり、前記原子層の他の一種は前記界面エネルギー  $E_c$  に比べて前記界面エネルギー  $E_b$  を低下させる原子層であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 7】 前記中間層材料はペロブスカイト型の結晶構造を有すること

を特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 8】 前記中間層材料の前記酸化物が金属イオンを囲む酸素イオンで形成される配位多面体を含んでいるとみなすときに、前記界面 A と B の少なくとも一方の界面において、それらの酸素イオンがその界面の他方の物質とも結合していることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 9】 前記基材が岩塩型の結晶構造を有することを特徴とする請求項 6 から 8 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 10】 前記基材が  $MgO$  であり、前記中間層材料が  $BaZrO_3$  であり、そして前記薄膜が  $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$  であって、ここで  $RE$  は少なくとも 1 種以上の希土類元素を表わすことを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、基材上に中間層を介して良質の薄膜を形成する技術に関する。このような成膜技術は、たとえば超電導線材や超電導デバイスなどに利用可能な酸化物高温超電導体薄膜の形成に好ましく応用され得るものである。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

酸化物高温超電導体は、その臨界温度が液体窒素温度より高く、極低温の液体ヘリウム温度を必要としないことから、超電導マグネット、超電導ケーブル、および超電導デバイスなどへの実用的応用が期待されている。そして、酸化物高温超電導体に関して、種々の研究が進められている。

#### 【0003】

酸化物高温超電導体の利用形態としては、高い臨界電流密度を示すことや大面積化が可能なことから、超電導体薄膜が注目されている。しかし、酸化物高温超電導体薄膜を形成するためには、その薄膜を支持するための強度などを備えた基材を用いることが必要である。そのような基材上において、酸化物高温超電導体の単結晶性薄膜をエピタキシャル成長で形成することによってはじめて高い臨界



電流密度が得られる。すなわち、高い臨界電流密度を示す酸化物高温超電導体薄膜を形成するためには、その薄膜のエピタキシャル成長に適した基材を選択することが重要である。

【0004】

基材として単結晶基板を用いる場合に、従来の基板選択方法では、基板とその上の薄膜との格子定数差の小さいことが主として考慮されている（Solid State Commu. , Vol. 98, 1996, pp. 157-161 参照）。また、基板上に中間層を介して薄膜を形成する場合においても、従来の中間層の選択方法では、中間層とその上の薄膜との格子定数差の小さいことが重要視されている（Physica C, Vol. 357-360, 2001, pp. 1358-1360 参照）。

【0005】

【非特許文献1】

Solid State Commu. , Vol. 98, 1996, pp. 157-161

【0006】

【非特許文献2】

Physica C, Vol. 357-360, 2001, pp. 1358-1360

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、基板とその上にエピタキシャル成長させられる薄膜との間において、一般に格子定数差は小さいほうが好ましい。しかしながら、形成されるべき目的薄膜に対して大きな格子定数差を有する材料であっても、高強度、高い結晶配向性、低コスト、および低誘電率などの観点から、その薄膜形成のための基材として利用することが望まれる場合がある。たとえば、RE123の薄膜を成長させるための基材としてMgOを用いることが望まれる場合がある。そのような場合、RE123とMgOとの間の大きな格子定数差にかかわらず、基材上に高品質の目的薄膜を成長させることが必要となる。なお、本願明細書において、

$RE_{1+2}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ は希土類酸化物超電導体である $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ を表わし、 $RE$ は $Sm$ 、 $Y$ 、および $Nd$ などの少なくとも1種以上の希土類元素を表わしている。

#### 【0008】

基材と形成されるべき目的薄膜との間に大きな格子定数差が存在する場合、上述のように、基材と薄膜との間に中間層を挿入することが一般に試みられる。そのような中間層の材料を選択する場合、従来では界面における格子定数差が主として考慮されるだけである。しかし、中間層の材料の選択によって薄膜と中間層との格子整合性を良好にした場合には、その中間層と基材との格子整合性が悪くなる。逆に、中間層と基材との格子整合性を良好にした場合には、薄膜と中間層との格子整合性が悪くなって、中間層を挿入する意味が無くなってしまふと考えられる。このように、中間層の材料の選択に関して、格子定数差のみを考慮するのでは不十分であると考えられる。

#### 【0009】

上述のような従来技術の状況に鑑み、本発明は、基材上に中間層を介して目的薄膜を形成する場合に、より適切な中間層材料の選択を可能にして、より良質の薄膜を形成し得る方法を提供することを目的としている。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、基材上に中間層を介して薄膜を形成する方法において、その基材と中間層との界面Aの界面エネルギー $E_a$ および中間層と薄膜との界面Bの界面エネルギー $E_b$ を算出し、中間層が存在しない状態における基材と薄膜との界面Cの界面エネルギー $E_c$ を算出し、そして $E_a < E_c$ かつ $E_b < E_c$ の条件を満たす中間層材料を選択することを特徴としている。

#### 【0011】

なお、界面エネルギー $E_a$ と $E_b$ のいずれもが、 $2\text{ J/m}^2$ 以下であることが好ましい。界面エネルギー $E_a$ 、 $E_b$ 、および $E_c$ の各々は、界面を含む結晶のエネルギー $E_d$ と構成元素の化学ポテンシャルを考慮した完全結晶のエネルギー $E_p$ とを第一原理計算バンド法によって算出した後に、 $E_d - E_p$ として算出さ



れ得る。

【0012】

また、界面AとBの少なくとも一方において、その界面の両側の物質は共通して含む特定の原子層をその界面において共有し、これによってその界面エネルギーが低減されることが好ましい。さらに、界面AとBの少なくとも一方において、界面Cに比べて小さい結晶格子定数差を有することによって、その界面エネルギーが低下させられ得る。

【0013】

中間層材料は2種以上の原子層を含む積層結晶構造を有する酸化物であって、それらの原子層の一種は界面エネルギー $E_c$ に比べて界面エネルギー $E_a$ を低下させる原子層であり、原子層の他の一種は界面エネルギー $E_c$ に比べて界面エネルギー $E_b$ を低下させる原子層であることが好ましい。また、中間層材料は、ペロブスカイト型の結晶構造を有することが好ましい。

【0014】

中間層材料の酸化物が金属イオンを囲む酸素イオンで形成される配位多面体を含んでいるとみなすときに、界面AとBの少なくとも一方の界面において、それらの酸素イオンがその界面の他方の物質とも結合していることが好ましい。

【0015】

基材は、岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。基材は $MgO$ であって、中間層材料が $BaZrO_3$ であり、そして薄膜は $RE123$ であることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、 $MgO$ 単結晶基材（または基板傾斜法により面内配向性が付与された $MgO$ 単結晶性膜基材：特開平7-291626号公報参照）と $Sm123$ 薄膜とに関して、中間層として $BZO$ （本明細書において $BaZrO_3$ を $BZO$ と略記する）を挿入することによって、 $Sm123$ 膜の面内結晶配向性を改善し得る効果があることを見出した。そして、その効果の要因は、それらの物質の結晶構造を基にして、異種物質間の界面エネルギーの概念を導入することによ

て説明できることを示唆した（日本金属学会誌第66巻（2002）第320-328頁参照）。

#### 【0017】

また、本発明者らは、エピタキシャル成長させたSm123/BZO界面においては、その界面の両側の物質に共通して含まれるBaO原子層がその界面で両物質に共有される可能性があることを示唆した。そして、界面がその両側の物質に共通の原子層からなるとき、界面エネルギーのうちの化学的な項が低下し、エピタキシー性が向上するものと考えられる。

#### 【0018】

しかしながら、これまでの分析は定性的な議論にとどまっていたので、数ある中間層材料の中から有望な候補材料を選択する方法として一般化されるには至っていない。すなわち、異種物質間の界面における界面エネルギーについて従来では定量化することができず、日本金属学会誌第66巻（2002）第320-328頁に示されたSm123/BZO/MgOの材料系の界面についてのみ、界面エネルギーの大小関係の可能性を指摘することができたに過ぎない。また、本発明者らの知る限りでは、高温超電導体のような複雑な構造の物質を含む異種界面について、その界面エネルギーを定量化した報告例は今までに存在しない。そもそも、このような物質系において中間層としてBZOを選択した理由は、そのBZOが反応性の非常に高いBa-Cu-O融液に対して安定だからであり（特開2000-299026号公報参照）、BZOの中間層を選択した時点ではその中間層上でRE123膜のエピタキシャル成長が可能かどうかさえ不明であった。

#### 【0019】

本発明においては、界面エネルギーの算出方法として第一原理計算バンド法を用い、複雑な物質系においても界面エネルギーを定量化できることが見出された。その界面エネルギーの計算結果は日本金属学会誌第66巻（2002）第320-328頁に示された実験結果と符合することが分かり、その界面においては単体の結晶構造における各原子の理想位置からの変位が生じていて、この変位の程度と界面エネルギーの大小関係とが相関のあることが分かった。このことは、

S m 1 2 3 / B Z O / M g O の物質系についての実験結果を説明し得るのみならず、今後の未知の界面を設定する場合においても、その界面エネルギーを算出することによって有望な中間層材料の候補をあらかじめ選択できることを意味する。すなわち、本発明は、複数物質を含む積層構造を設計する際に、良質の積層構造を得るための非常に有効な手段を提供し得るものである。

### 【 0 0 2 0 】

[第一原理計算による界面エネルギーの算出]

(第一原理計算バンド法)

用いた手法は、第一原理計算のうちで固体の問題の取り扱いに適したバンド計算法と呼ばれるものであり、次のような特徴 (a) - (d) がある (この方法についての解説として、2 0 0 1 年日本金属学会セミナー、テキスト「パソコンで学ぶ材料工学」第 2 1 - 3 1 頁参照)。

(a) 計算法に必要な情報は原子番号と初期の原子位置 (結晶構造) であり、実験値や経験的なパラメータは不要である。

(b) 計算の過程としては、構成原子の位置変化、電子状態、およびエネルギーの計算を繰り返し、系のエネルギーが最小になるように構造を最適化する。

(c) 得られる結果は、原子配置、格子定数、生成エンタルピー、界面の構造、界面エネルギー、および電子状態などである。

(d) 計算法の制約として、絶対零度、周期的境界条件、および単位セル内の原子の個数が 1 0 0 個程度までの制限がある。

### 【 0 0 2 1 】

計算結果の妥当性は、実験値があるものについては、適宜に実験値と計算値とを比較してチェックすることができる。本発明をなすに際して、界面の問題に進む前に単体の完全結晶について計算し、その結果を実験値と照合した。S m 1 2 3、B Z O、および M g O のいずれについても、格子定数の計算結果は 1 % 程度以内の相違で実験値と一致した。また、複雑な結晶構造を有する S m 1 2 3 において、その原子配置 (B a や C u が同じ原子層をなす O と同一平面上にはないような単位格子内での各原子の位置座標) も 2 % 程度以内の相違で実験値 (J p n . J . A p p l . P h y s . , V o l . 3 4 , 1 9 9 5 , p p . 6 0 3 1 - 6 0

3 5 参照) と一致した。以上のように、単体の完全結晶についての計算結果を得ることができる。次に、界面を含む系の取り扱いについて説明する。

### 【 0 0 2 2 】

#### (界面モデルの設定)

界面の計算のためには、まず対象とする界面の原子構造をモデル化する必要がある。単体の完全結晶であれば、結晶構造の基本単位格子を用いればよいが、界面の場合は基本単位格子を拡張したセル (スーパーセル) を構築する。この時、周期的境界条件、および単位セル内の原子の個数が 1 0 0 個程度まで (解析に用いる計算機の実力の範囲内) という前述の制約 (d) があるので、次のような工夫を要した。

### 【 0 0 2 3 】

すなわち、S m 1 2 3 は M g O と B Z O のいずれに対する境界面内においても 8 % 程度の格子定数差を有しているので、S m 1 2 3 の格子定数を M g O または B Z O に合わせるという操作を行った (より具体的には、S m 1 2 3 格子の a 軸長を約 8 % 伸ばして構造の最適化を行った)。これによって、界面に平行な方向では、単体の単位格子と同じ原子数で周期的境界条件を課すことができる。界面に垂直な方向では、計算時間が短縮できるように上下方向に対称な二つの界面を含む構造を採用し、それら二つの界面の相互作用が少なくなるように、中央の単体物質層に数原子層分の厚さを持たせた。これによって、セル内の原子の個数を 1 0 0 個程度に収めることができる。

### 【 0 0 2 4 】

もし、各物質の格子定数をそのまま使うとした場合には、格子定数差から見積もって、界面に平行な方向に各物質の格子が共通の周期を持つまでには単位格子の 1 2 - 1 3 個程度が必要となる。この時、スーパーセル内の原子の個数としては、周期の増大分の二乗である 1 5 0 倍程度にまで増加することになるので、非常に大きな計算機が必要となって実用的でなくなる。上述のように、計算の過程において界面で各物質間の格子定数を合わせているので、計算は実質的に S m 1 2 3 / B Z O / M g O 物質系の界面エネルギーのうちの化学的な項の算出と見なすことができる。換言すれば、界面エネルギーを幾何学的な項と化学的な項に分



けて考えることによって、各物質間の格子定数差の大きな系についての解析を進めることが可能となる。

### 【0 0 2 5】

界面エネルギーに関しては、その界面の両側の物質中における終端の原子面構造が重要となる。Sm 1 2 3 の単位格子は6つの原子層からなるので、Mg O に接する原子層は6通りの可能性がある。それらのすべての場合について計算することも可能であるが、本実施形態では類似の系である Y 1 2 3 / Mg O 界面の Y 1 2 3 側の終端が Ba O 面であるという断面 TEM (透過型電子顕微鏡) 観察の報告 (The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2001, pp.729-732, The Japan Institute of Metals参照) を参考にして、次の積層順序の格子構造を採用した (なお、+記号は設定された界面を表わしている)。

Sm 1 2 3 / Mg O に関して： バルク (Mg O) - Mg O 面 + Ba O 面 - Cu O 面 - Ba O 面 - バルク (Sm 1 2 3)、

Sm 1 2 3 / B Z O に関して： バルク (B Z O) - Z r O<sub>2</sub> 面 + Ba O 面 - Cu O 面 - Ba O 面 - バルク (Sm 1 2 3)。

### 【0 0 2 6】

RE 1 2 3 中の同じ Ba O 面でも積層構造では2通りの場合があるが、本実施形態では Ba O の直上が Cu O 鎖面である方を用いた。また、Sm 1 2 3 / B Z O 界面では B Z O 側の終端として Z r O<sub>2</sub> 面を選択することによって、Sm 1 2 3 の下地だけを Mg O または B Z O に変化させた場合の界面エネルギーについて比較評価することができると考えた。Sm 1 2 3 側の終端である Ba O 面の原子配置に関しては、界面内で 1 / 2 格子だけずらして、Ba が Mg の直上に有る場合 (Ba on Mg と表示する) と Ba が O の直上にある場合 (Ba on O と表示する) の2種類を計算した。Sm 1 2 3 / B Z O 界面では、Sm 1 2 3 の終端面中の Ba が下地の B Z O 内部の Ba と同じ軸上にある場合 (Ba in B Z O と表示する) が設定された。界面の間隔は Mg O または B Z O の格子面間隔 (格子定数の半分の約 0. 2 1 nm) を初期値として用いた。このようにして構築した界面を含むスーパーセルが、図 1 (a) と図 2 (a) に示されている。図 1 (a)

が  $\text{Sm}123/\text{MgO}$  界面 ( $\text{Ba on Mg}$  の場合) を表わし、図 2 (a) が  $\text{Sm}123/\text{BZO}$  界面を表わしている。

### 【0027】

(必要な式の導入)

界面エネルギーは、熱力学において「界面が存在することによる過剰エネルギー」として定義される。そして、界面を格子欠陥の一種と見れば、界面エネルギーは欠陥の形成エネルギー  $E_f$  に関する次の一般式 (1) で表すことができる。

$$E_f = E_d - E_p \quad (1)$$

ここで、 $E_d$  は欠陥を含む結晶のエネルギーを表わし、 $E_p$  は完全結晶のエネルギーを表わす。 $E_d$  の計算には、基本単位格子を拡張したセル (スーパーセル) が用いられる。本実施形態のような化合物の異種界面では、以下に示すように、界面エネルギーの計算に化学ポテンシャル  $\mu$  の情報が必要となる。

### 【0028】

純物質の場合は、 $n$  を構成原子の個数として、

$$E_p = \mu n \quad (2)$$

と表され、 $E_p$  を計算することにより、一原子当たりのエネルギーとして  $\mu$  が求められる。他方、化合物の場合は、成分  $i$  についての化学ポテンシャル  $\mu_i$  と原子個数  $n_i$  から、

$$E_p = \sum \mu_i n_i \quad (3)$$

と表され、 $\mu_i$  は組成元素に依存した変数となる。

### 【0029】

本実施形態の計算モデルのうちで、 $\text{Sm}123/\text{MgO}$  界面の場合、式 (1) は次のように展開することができる。

$$\begin{aligned} E_f &= 1/2 \{ E_d - \sum \mu_i n_i \} \quad (4) \\ &= 1/2 \{ E_{\text{SmBa}_4\text{Cu}_4\text{Mg}_{100}\text{18}} - (\mu_{\text{Sm}} + 4\mu_{\text{Ba}} + 4\mu_{\text{Cu}} + 10\mu_{\text{Mg}} + 18\mu_{\text{O}}) \} \end{aligned}$$

(5)

$$\begin{aligned} &= 1/2 \{ E_{\text{SmBa}_4\text{Cu}_4\text{Mg}_{100}\text{18}} - E_{\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6} - 10 E_{\text{MgO}} - (\mu_{\text{Cu}} + 2\mu_{\text{Ba}} + 2\mu_{\text{O}}) \} \end{aligned}$$



(6)

上式 (4) - (6) において、スーパーセル内に 2 個の界面を含むので、係数  $1/2$  が掛けられている。

## 【0 0 3 0】

式 (5) では熱平衡条件にある複数の相中に存在する同じ種類の元素は同じ化学ポテンシャルを有すること、すなわち、

$$\mu_0 = \mu_0 \text{ in Sm } 1 \ 2 \ 3 = \mu_0 \text{ in MgO} \quad (7)$$

の関係が用いられている。また、式 (6) は、次式 (8) と (9)

$$\mu_{\text{Sm}} + 2 \mu_{\text{Ba}} + 3 \mu_{\text{Cu}} + 6 \mu_0 = \mu_{\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6} = E_{\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6} \quad (8)$$

$$\mu_{\text{Mg}} + \mu_0 = \mu_{\text{MgO}} = 1 \ 0 \ E_{\text{MgO}} \quad (9)$$

の関係を使って整理されている。

## 【0 0 3 1】

式 (6) において、第 1 項、第 2 項、および第 3 項はそれぞれ第一原理バンド計算法によって求められるが、第 4 項の化学ポテンシャルに関する未知数が残る。この第 4 項は、たとえスーパーセルにおいて Sm 1 2 3 の層数を増やしたとしても界面の過剰なエネルギー項として常に残るものであり、界面エネルギーの算出に重要な項である。 $\mu_{\text{Cu}}$ 、 $\mu_{\text{Ba}}$ 、および  $\mu_0$  の範囲を求めるためには、さらに熱平衡条件として、

$$\mu_{\text{Cu}} + \mu_0 < \mu_{\text{CuO}} \quad (1 \ 0)$$

$$2 \mu_{\text{Cu}} + \mu_0 < \mu_{\text{Cu}_2\text{O}} \quad (1 \ 1)$$

$$\mu_{\text{Ba}} + \mu_0 < \mu_{\text{BaO}} \quad (1 \ 2)$$

などを検討する必要がある (例えば、式 (1 2) は BaO が析出しないという条件である)。本実施形態では第一段階として、式 (1 0)、(1 1)、および (1 2) 中の  $<$  を  $=$  として近似した。これは CuO、Cu<sub>2</sub>O、および BaO の析出が共存し得るという条件に相当し、以下では BaO 析出共存条件と呼ぶ。

## 【0 0 3 2】

Sm 1 2 3 / B Z O 界面についても、同様に式 (1) は次のように整理することができる。

$$E_i = 1/2 \{ E_{\text{SmBa}_6\text{Cu}_4\text{Zr}_3\text{O}_{16}} - E_{\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6} - 3 E_{\text{BaZrO}_3} - (\mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{Ba}} +$$

$\mu_0)$  }

(13)

ここでも Ba、Cu、O の化学ポテンシャルが未知数として残るので、Sm123/MgO 界面の場合と同様に、BaO 析出共存条件による近似を行った。

## 【0033】

(計算結果)

計算結果のうち、界面エネルギーの値が表1に示されている。表1から分かるように、Sm123/BZO の界面エネルギーは、Sm123/MgO の場合に比べて1/3程度の  $0.79 \text{ J/m}^2$  となり、顕著な差が生じている。

表1： 界面エネルギーの計算結果 (BaO 析出共存条件)

界面の構成	界面の原子配置	界面エネルギー ( $\text{J/m}^2$ )
Sm123/MgO	Ba on Mg	2.25
Sm123/MgO	Ba on O	2.74
Sm123/BZO	Ba in BZO	0.79
BZO/MgO	Zr on O	1.12

他方、第一原理計算によって最適化した界面の原子構造の緩和後の状態が、Sm123/MgO 界面 (Ba on Mg の場合) と Sm123/BZO 界面について、それぞれ図1(b)と図2(b)に示されている。界面の原子構造を緩和前と緩和後で比較すれば、Sm123/MgO の場合では、界面で同符号のイオン (MgO 中の  $\text{Mg}^{2+}$  と Sm123 中の  $\text{Ba}^{2+}$ ) が近くなり過ぎるので、お互いに避け合うように大きく緩和している (すなわち、界面では元の完全結晶に較べて大きく歪んでいる)。

## 【0034】

しかし、Sm123/BZO の場合、界面における BaO 面上の Ba と O がほぼ同一面上に載るように緩和し、かつ緩和後の面間隔は BZO の完全結晶におけるものに近い。すなわち、初期位置を設定した後に求めた安定構造において、Sm123 終端の Ba 層が BZO 中の BaO 層とほぼ等しくなり、あたかも BZO

中の BaO 面であるかのように ZrO<sub>2</sub> 面ときれいにつながっている。換言すれば、Sm123 と BZO はその界面において BaO 層を共有していると考えることができる。

#### 【0035】

完全結晶における原子位置を基準にして界面近傍における原子位置の変位を次の式 (14) によって定義し、完全結晶からの歪みの程度が数値化された。

完全結晶における原子位置からの変位 (%) = { (緩和後の原子間距離 - 緩和前の原子間距離) / 緩和前の原子間距離 } × 100 (14)

図 3 において、Sm123/MgO 界面と Sm123/BZO 界面の場合における歪みの程度がグラフ化されて示されている。このグラフにおいて、横軸には図 1 と図 2 においてそれぞれ矢印で示した原子の組を記し、縦軸にその変位が表わされている。Sm123/MgO では界面付近での変位が -13 ~ 53 % の範囲にあって大きいものに対して、Sm123/BZO 界面では変位が -11 ~ 4.1 % の範囲にあって小さい。Sm123/BZO 界面の場合、界面の BaO 層の位置を BZO の完全結晶を基準にとれば、変位は -0.7 ~ 4.1 % とさらに小さくなり、Sm123/BZO 界面の原子構造の乱れが少ないことがよく分かる。Sm123/MgO 界面のもう一つの場合 (Ba on O) についても、界面において構造の乱れの大きいことが確認されている。このように、Sm123/BZO の界面エネルギーが低いことは、第一原理計算によって描かれた界面の原子構造の乱れが少ないこととも対応している。

#### 【0036】

逆に、Sm123/MgO 界面の計算結果は、もし実際の格子定数が適合していたとしても、これらの物質の組合せでは界面エネルギーのうちの化学的な項が大きく残ることを示している。すなわち、基板または中間層として目的薄膜に格子定数が適合する材料を選択したからと言って、必ずしも薄膜に対する界面エネルギーが低くなるとは言えない。したがって、格子定数だけを考慮して下地材料を選択しても、その界面が安定な構造をとることができるかどうかは分からず、本発明で示したような、中間層材料の選択方法が重要となる。

#### 【0037】

B Z O / M g O 界面についても同様にして界面エネルギーを算出することができる。その界面モデルと界面エネルギーの計算結果について、次に簡単に述べる。各物質の結晶構造から考えて、次のように設定がなされた。すなわち、積層順序が、

B Z O / M g O に関して: バルク (M g O) - M g O 面 + Z r O<sub>2</sub> 面 - バルク (B Z O)

であり、界面内の原子配置は B Z O 中の Z r が M g O 中の O の直上にある場合 (Z r on O) が設定された。その界面エネルギーの計算結果は 1.12 J / m<sup>2</sup> と小さく、この結果も表 1 に示されている。また、この界面モデルから導かれた最適構造においても、単体の完全結晶における理想的原子位置からの変位が小さいことが確認されている。

#### 【0038】

以上のように、B Z O 中間層によって M g O 基材上の S m 1 2 3 膜のエピタキシー性が向上する要因として挙げた界面エネルギーが第一原理計算によって算出し得ることが示され、その計算結果は前述の日本金属学会誌第 66 巻 (2002) 第 320 - 328 頁の実験結果と符号することが分かった。

#### 【0039】

##### [まとめと展開]

S m 1 2 3 / M g O および S m 1 2 3 / B Z O という複雑な化合物の異種界面について、その界面エネルギーが定量化された。界面における過剰の化学ポテンシャルの項について B a O 析出共存条件で近似計算し、S m 1 2 3 / B Z O の界面エネルギーが 0.79 J / m<sup>2</sup> で、B Z O / M g O の界面エネルギーが 1.12 J / m<sup>2</sup> であり、いずれも S m 1 2 3 / M g O の界面エネルギーの 2.25 または 2.74 J / m<sup>2</sup> に較べて十分小さい値が得られた。

#### 【0040】

これらの計算結果は、M g O 基材上の中間層材料として B Z O を選択することにより S m 1 2 3 のエピタキシー性が向上する実験結果と符号する。このように、原子層を考慮した中間層を含む積層構造を想定して、中間層 / 基材の界面エネルギー E a と目的薄膜 / 中間層の界面エネルギー E b とを算出し、さらにこの積

層構造から中間層を除いた積層構造において薄膜／基材における界面エネルギー  $E_c$  を算出し、 $E_a < E_c$  かつ  $E_b < E_c$  を満たす中間層が薄膜および基材の両方に適合すると判定することができる。

#### 【0041】

今回選択した中間層材料  $BZO$  は、基材  $MgO$  と薄膜  $Sm123$  の両方に対して界面エネルギーを低下させる作用を生じる。 $MgO$  に対しては  $BZO$  中の  $ZrO_2$  層が重要な役割を果たし、 $Sm123$  に対しては  $BZO$  中の  $BaO$  層が重要な役割を果たしている。したがって2種類以上の原子層を含む化合物に注目して、目的薄膜および基材の両方に対して界面エネルギーを低下させられると思われる原子層を含む中間層を想定して界面エネルギーを算出してみればよい。

#### 【0042】

また、本発明者らは、これまでは結晶学的考察から、ペロブスカイト型構造を有する  $BZO$  と岩塩型構造を有する  $MgO$  とが連続した界面構造をとることが可能であると予想してきた。本実施形態においては、その界面エネルギーが小さいことを定量化することできた。すなわち、界面エネルギーを低下させる方法の一つとして、酸化物が金属イオンを囲む酸素イオンで形成される配位多面体を含むとみなした時、この配位多面体の頂点の酸素イオンがその界面を挟んで連結することが可能な物質間の組合せが好ましい。

#### 【0043】

本実施形態の発展として、界面において近似した過剰の化学ポテンシャルの項については、析出共存し得るさらなる種々の化合物についての計算を進めることによって、各原子のとり化学ポテンシャルの範囲を追い込み、界面エネルギーの値としてその精度を高めることができる。

#### 【0044】

また、本実施形態では界面エネルギーの計算の過程において格子定数を合わせるという操作を行っているので、格子不整合による幾何学的なエネルギー項、または幾何学的な項を含めた全界面エネルギーとしては未だ十分ではないものの、本実施形態で示した内容を応用すれば、例えば次のようにして全界面エネルギーを算出する方法が考えられる。すなわち、実際の界面では、格子定数差によって



面内の幾何学的配置が少しずつずれていく場合が考えられる。本実施形態では、 $\text{Sm}123/\text{MgO}$ 界面において、界面内での原子配置を $1/2$ 格子ずつずらした二つの場合を計算したが、同様に界面内の原子配置をずらした代表的な場合の界面モデルを複数設定し、その界面エネルギーの計算結果を予想される頻度に応じて加算平均すればよい。

#### 【0045】

なお、本実施形態では、界面エネルギーの算出方法として、第一原理計算バンド法のみを使って実施した。しかし、界面エネルギーを算出するために利用できるのものであれば、第一原理計算バンド法の計算過程の中で、必要に応じて熱力学的データを援用することもできる。第一原理計算バンド法の他にも、例えば、より多くの原子を含むスーパーセルについて計算するために、経験的ポテンシャルを仮定した計算手法を用いることもできる。

#### 【0046】

##### 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、基材上に中間層を介して目的薄膜を形成する場合に、より適切な中間層材料の選択が可能になり、より良質の薄膜を形成し得る方法を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】  $\text{Sm}123/\text{MgO}$ 界面 ( $\text{Ba on Mg}$ の場合)の格子模型図であり、(a)は緩和前の状態を表わし、(b)は緩和後の状態を表わしている。

【図2】  $\text{Sm}123/\text{BZO}$ 界面の格子模型図であり、(a)は緩和前の状態を表わし、(b)は緩和後の状態を表わしている。

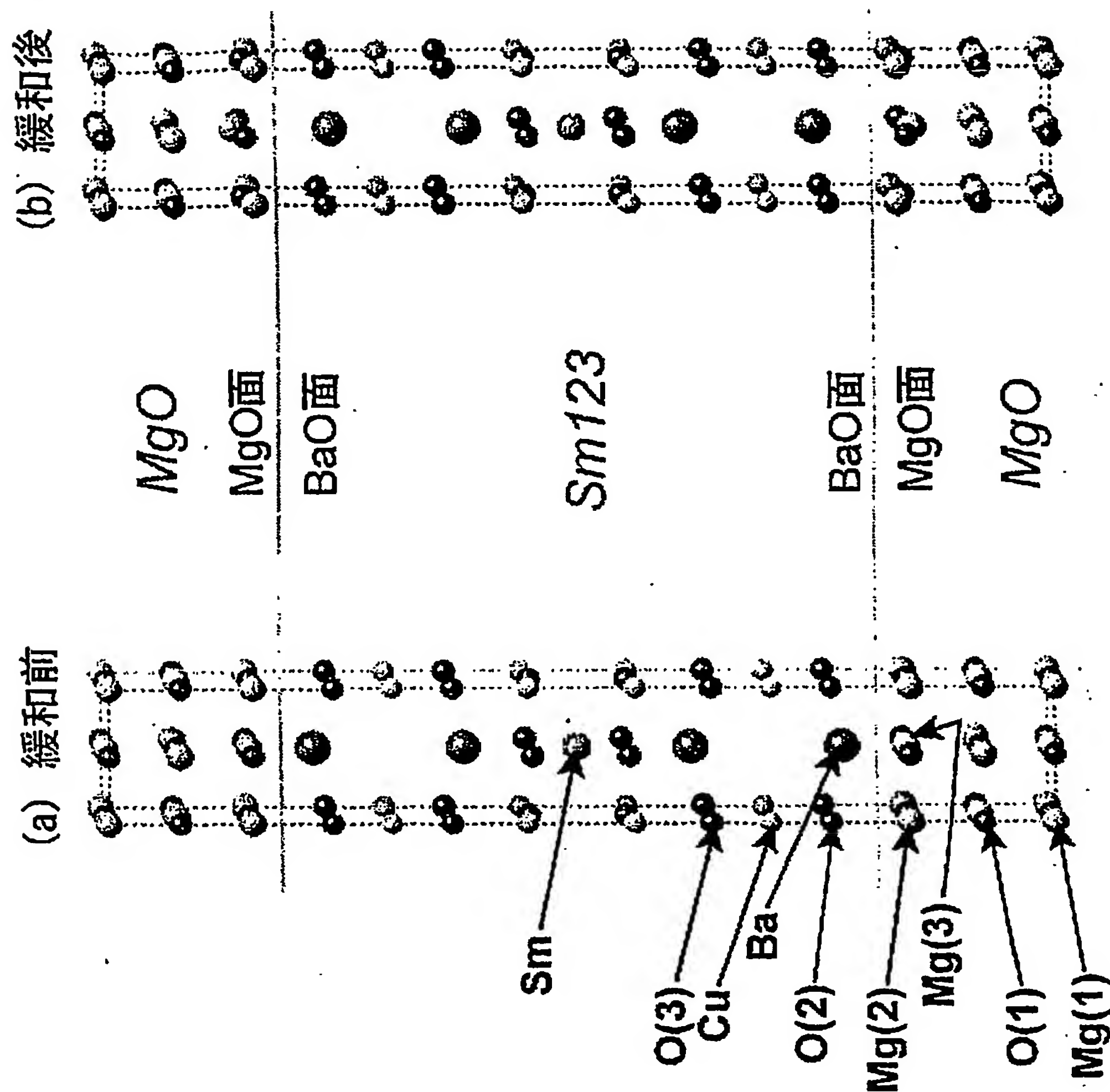
【図3】 完全結晶における原子位置からの変位量を表わすグラフであり、(a)は $\text{Sm}123/\text{MgO}$ 界面 ( $\text{Ba on Mg}$ の場合)の場合を表わし、(b)は $\text{Sm}123/\text{BZO}$ 界面の場合を表わしている。



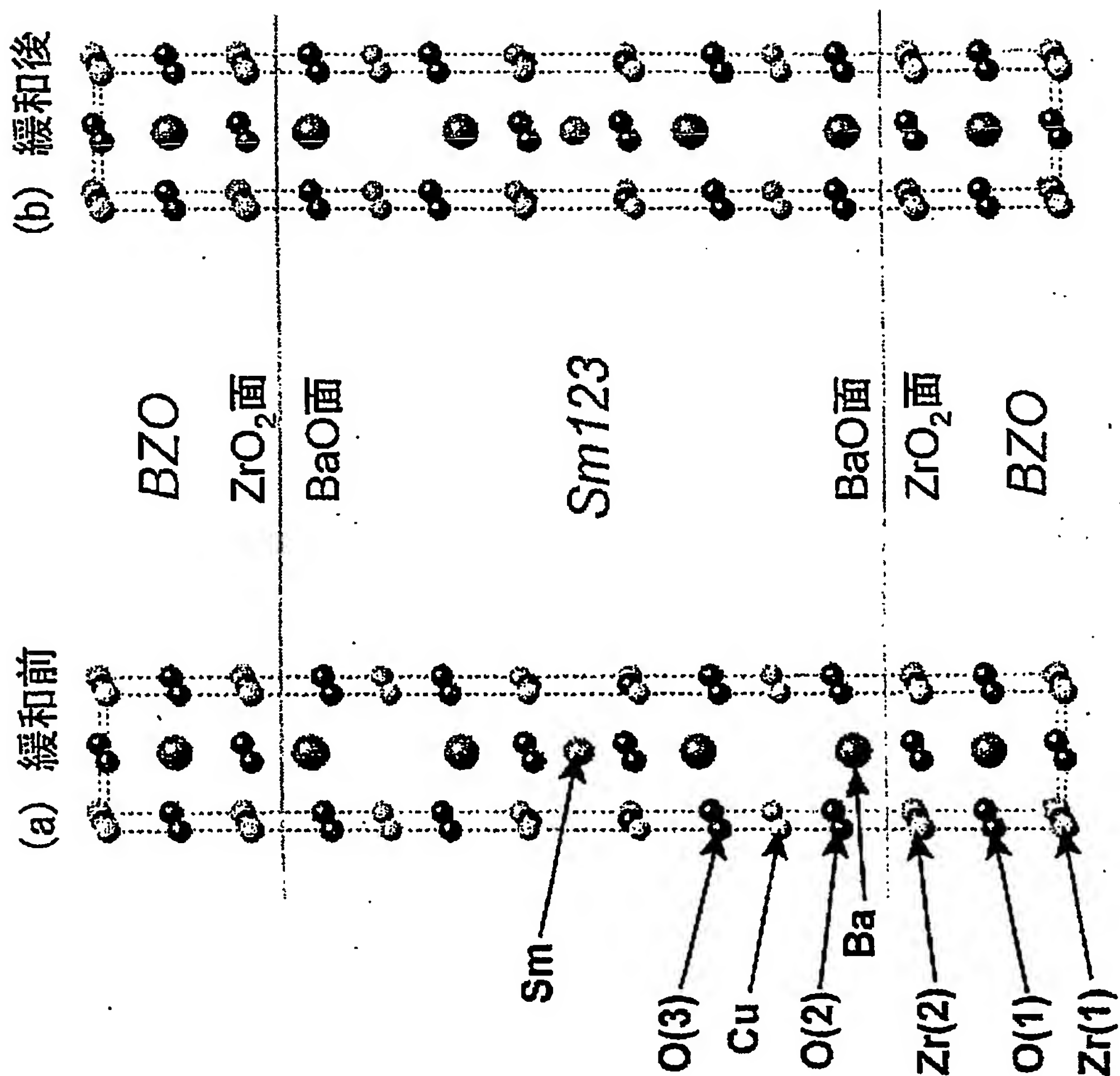
【書類名】

図面

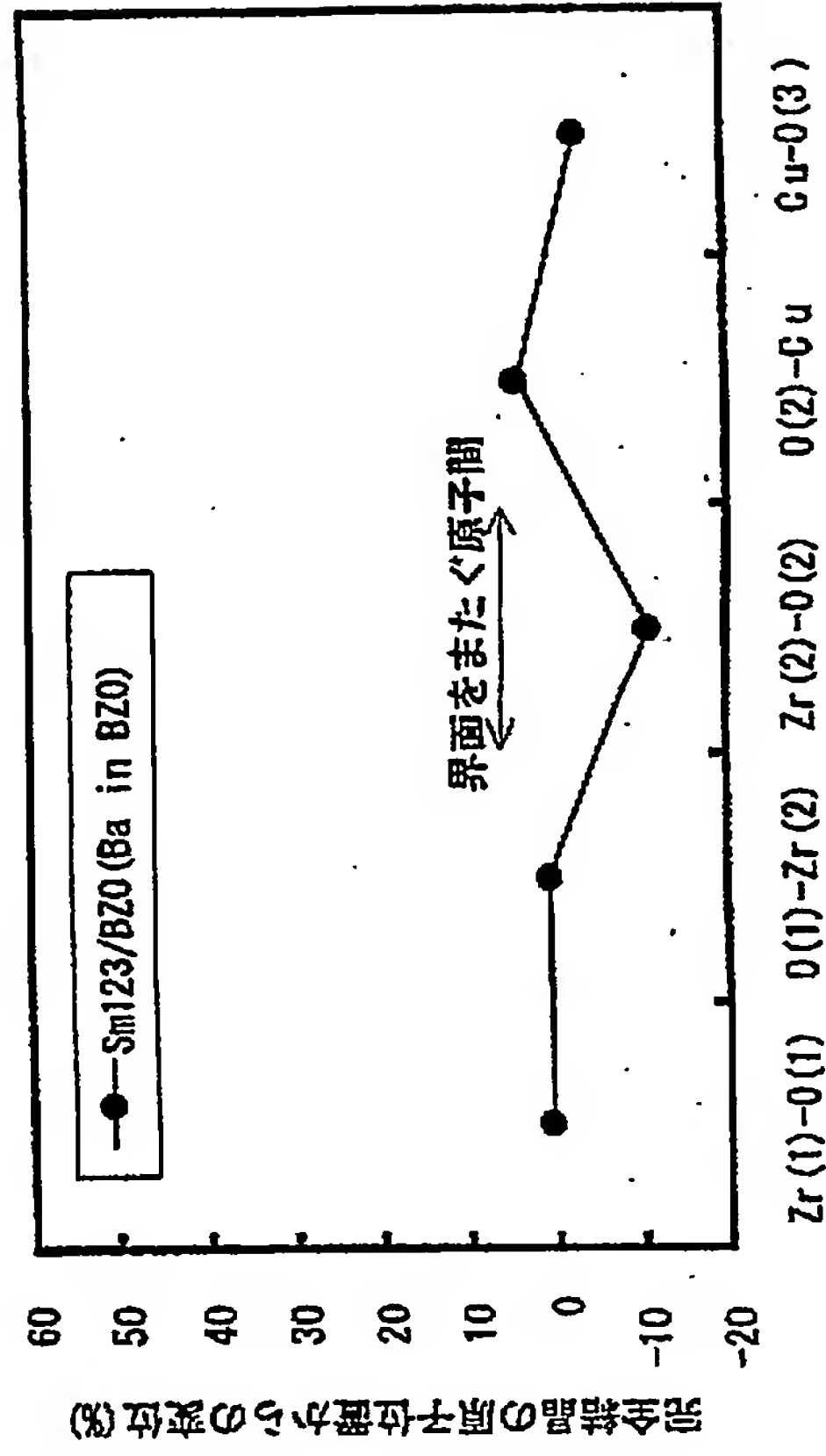
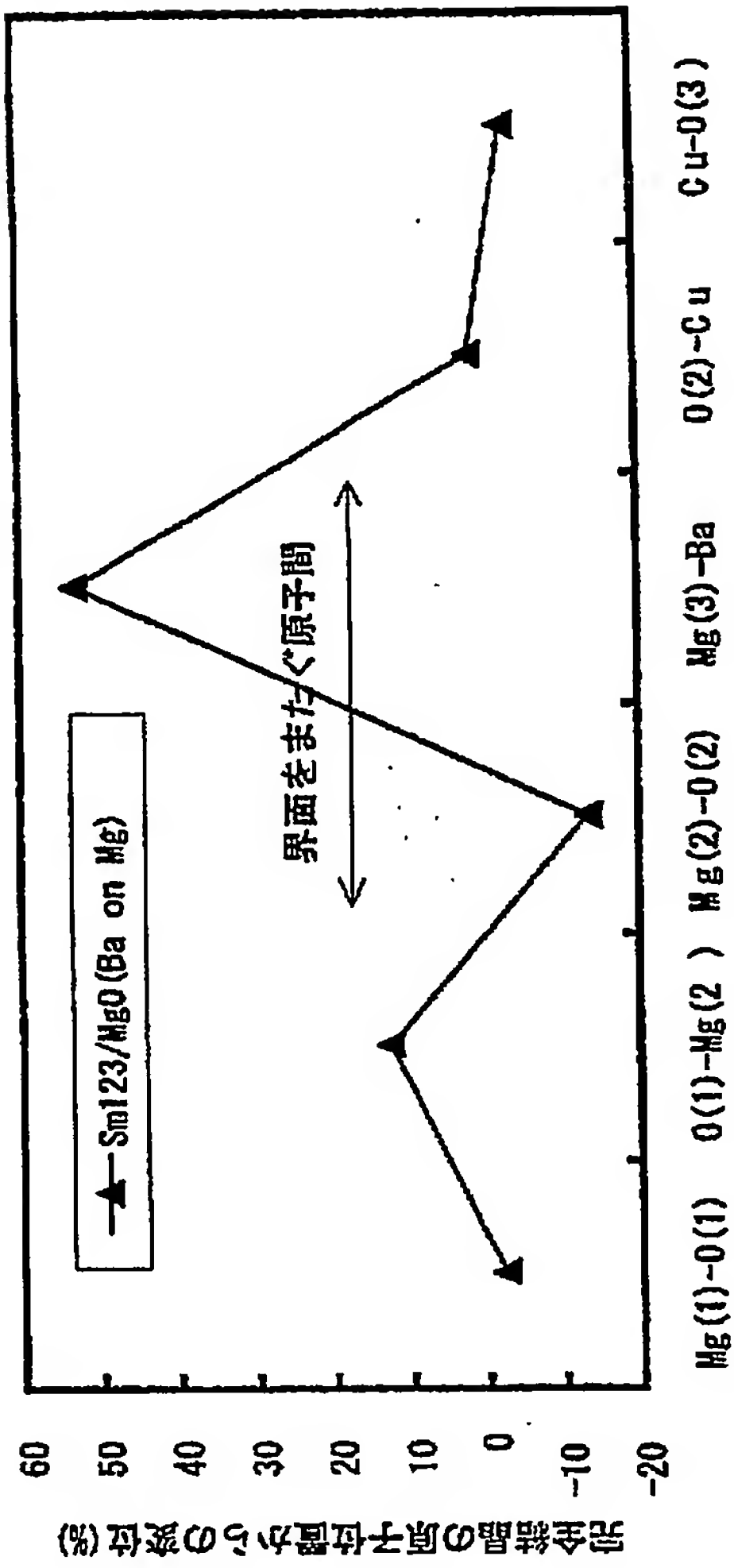
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基材上に中間層を介して薄膜を形成する方法において、より適切な中間層材料の選択を可能にして、より良質の薄膜を形成し得る方法を提供する。

【解決手段】 基材上に中間層を介して薄膜を形成する方法において、その基材と中間層との界面Aの界面エネルギー $E_a$ および中間層と薄膜との界面Bの界面エネルギー $E_b$ を算出し、中間層が存在しない状態における基材と薄膜との界面Cの界面エネルギー $E_c$ を算出し、そして $E_a < E_c$ かつ $E_b < E_c$ の条件を満たす中間層材料を選択することを特徴としている。

【選択図】 図3

特願 2 0 0 2 - 3 1 8 4 7 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 3 0 ]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[ 変更新理由 ]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友電気工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 1 8 4 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 1 0 0 4 4 8 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 2 月 2 1 日

[ 変更理由 ]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 3 4 番 3 号 栄進開発ビル 6 階

氏 名

財団法人国際超電導産業技術研究センター



特願 2 0 0 2 - 3 1 8 4 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 7 3 5 2 2 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日  
新規登録  
愛知県名古屋市熱田区六野 2 丁目 4 番 1 号  
財団法人ファインセラミックスセンター